

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Marie GENESTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SÉPARATION DES PRODUITS DE DISTILLATION DU BOIS

Soutenues le 29 Juillet 1964, devant la Commission d'Examen

MM. KERGOMARD : Président

VESSIÈRE	}	Examineurs
DAUPHIN		
FAUVE		

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Marie GENESTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
SÉPARATION DES PRODUITS DE DISTILLATION DU BOIS

Soutenues le 29 Juillet 1964, devant la Commission d'Examen

MM. KERGOMARD : Président

VESSIÈRE	}	Examineurs
DAUPHIN		
FAUVE		



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41546610_0013

INTRODUCTION

L'industrie de la carbonisation du bois est assurément très ancienne. L'utilisation de l'acide pyroligneux et des goudrons de bois était connue des Egyptiens et c'est vers 1789 que fut proposé par LEBON l'emploi du gaz de bois pour l'éclairage.

Primitivement la carbonisation du bois visait à obtenir uniquement du charbon pour les usages domestiques et métallurgiques, aussi le seul procédé employé était-il celui de l'antique meule de forêt. Puis la houille venant remplacer presque complètement le charbon de bois, l'industrie de la carbonisation ne put subsister qu'en effectuant une récupération soignée des produits volatils : acide acétique et alcool méthylique. Depuis le milieu du 19^{ème} siècle, la carbonisation en usine a largement supplanté les procédés primitifs sans toutefois les faire disparaître complètement. Entre 1915 et 1920 apparurent successivement l'acide acétique et le méthanol de synthèse, il semblait donc que la pyrogénéation du bois n'eut plus aucune raison d'être. Elle s'est maintenue cependant du fait qu'elle a pu fournir des produits d'un prix sensiblement égal à ceux des composés synthétiques. Cependant il paraît utile de noter ici, pour se donner une meilleure idée du problème actuel, que certaine importante usine de carboni-

sation, fabriquant du formol par oxydation du méthanol ; n'utilise plus le méthanol qu'elle fabrique mais préfère en acheter du synthétique provenant d'Italie.

D'autre part, la plupart des usines de carbonisation, pour tenir, ont dû s'orienter sensiblement sur des fabrications diverses plus ou moins dérivées du bois, en raison de la lutte des prix et de la position défavorable qu'elles occupent vis à vis de la synthèse.

Avant de suivre en détail la séparation des produits de la distillation de bois suivant un procédé très répandu, nous verrons quelques généralités sur la carbonisation, puis une description rapide d'un certain nombre de procédés qui ont eu leur temps.

Première Partie

CHAPITRE I

LA CARBONISATION DU BOIS

ETUDE THEORIQUE DE LA CARBONISATION DU BOIS (11)

Si dans une cornue nous chauffons progressivement du bois en recueillant les produits qui se dégagent nous observons :

a) au-dessous de 200° , l'eau contenue dans le bois distille avec de faibles quantités d'acide ; il n'y a ni décomposition appréciable ni dégagement gazeux.

b) de 200° à 250° la décomposition du bois commence, la quantité d'eau recueillie augmente ainsi que la teneur en acide ; enfin il se produit un fort dégagement de gaz constitué surtout de CO et CO_2 .

c) aux environs de 280° la décomposition du bois devient exothermique, les goudrons apparaissent en quantité appréciable, le dégagement gazeux et la distillation de jus pyroligneux passent par un maximum.

d) de 300° à 400° la décomposition du bois est pratiquement terminée, la distillation et le dégagement gazeux diminuent jusqu'à s'arrêter.

Si nous examinons maintenant les produits obtenus nous pouvons les classer en quatre groupes :

1) le charbon de bois resté dans la cornue et qui constitue environ 25 à 30 pour 100 du bois,

2 et 3) la fraction liquide séparée en deux couches : la couche supérieure aqueuse, de couleur rouge,

a une réaction acide, c'est le jus pyroligneux (30 à 35 pour 100 du bois) et la couche inférieure noirâtre constitue les goudrons (8 à 9 pour 100 du bois)

4) Les produits gazeux qui sont combustibles.

Le charbon de bois n'est pas du carbone pur. Celui obtenu dans les usines correspond à peu près à la formule $C_{16}H_5O$. Il possède un pouvoir adsorbant marqué pour les gaz.

Le jus pyroligneux comprend principalement de l'eau, de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone, de l'acide formique et des goudrons solubles dans l'eau à la faveur de l'acide acétique.

Les goudrons sont constitués de furfurool, de carbures aliphatiques, de produits phénoliques comprenant du phénol, des crésols, du gaïacol et du créosol.

Les gaz de carbonisation sont formés principalement de CO , CO_2 avec un peu de méthane et d'éthylène.

ORIGINE DES PRODUITS DE LA CARBONISATION (2) (3)

Les distillations comparées des principaux constituants du bois : cellulose, lignine et polysaccharides permettent de connaître les origines des divers produits de la carbonisation .

L'alcool méthylique provient de la destruction des groupes méthoxydes et par conséquent presque exclusive-

ment de la lignine avec peut-être un faible appoint dû aux matières pectiques. Mais il s'en faut beaucoup que tous les méthoxyles soient transformés en méthanol, une partie se trouve sous forme de méthane et une autre dans les éthers méthyliques des produits phénoliques (gaïacol) (créosol).

L'acide acétique, les gaz, le charbon proviennent de tous les constituants. Cependant la lignine donne plus de charbon que la cellulose. Dans les goudrons les produits phénoliques proviennent de la lignine. Le furfurol est évidemment produit par les pentosanes.

Les produits comme l'acétone, l'acétate de méthyle, etc... ne sont pas des produits primaires de la pyrolyse, mais proviennent des réactions secondaires subies par l'acide acétique et le méthanol.

Pour une usine opérant la carbonisation du bois par un quelconque procédé, il importe de récupérer tous les produits distillant. La récolte des produits volatils peut se faire en une seule opération par condensation de la totalité des vapeurs : jus pyroligneux et goudrons, ou bien alors comporter un dégoudonnage suivi d'une condensation du pyroligneux. Le dégoudonnage comporte une tour de lavage ou scrubber qui permet de récupérer les vapeurs de méthanol entraînées par les gaz. Quant à ceux-ci ils sont renvoyés au four.

Les types de dégoudronneurs sont excessivement variés, mais citons : barbotage des vapeurs et gaz dans une couche de goudron de 1 mètre ou barbotage dans de très minces couches de goudron (20) un peu analogue alors à une colonne à distiller à calottes. Mais souvent le goudron est chauffé à part pour éliminer l'acide acétique qui peut être dissous, on aboutit alors à un véritable brai épuisé (se solidifiant même par refroidissement) et qui s'écoule de l'appareil.

Ainsi le dégoudronneur a le double avantage d'éliminer les goudrons et d'augmenter le rendement en produits utiles. L'élimination des goudrons est avantageuse à divers points de vue : l'épuration des produits est très facilitée, les divers appareils de chauffage se salissent beaucoup moins, la totalité du goudron est récupérée sous une forme utilisable.

Ensuite, il reste le pyroligneux qui est lui-même condensé et sur lequel alors s'effectue le reste des opérations de séparation.

TRAITEMENT DES PRODUITS

Des quatre groupes de substances obtenues lors de la carbonisation, seuls le charbon et les gaz ne subissent pas de traitement ultérieur. Le charbon est vendu après triage, quant aux gaz ils sont utilisés par l'usine.

Le traitement du pyroligneux a pour but la séparation de l'acide acétique, du méthanol et de l'acétone principalement.

Les procédés par saturation qui fixaient l'acide acétique sous forme de son sel de calcium pour ensuite chasser l'acétone et le méthanol du pyroligneux et ensuite récupérer l'acide acétique ont totalement disparu pour laisser la place aux procédés dits directs.

Ces méthodes directes font appel à des processus physiques ou chimiques, ou parfois aux deux qui se superposent alors. On peut les partager en deux groupes selon qu'elles font ou non, appel à des adjuvants.

méthodes sans adjuvants

1 - Rectification avec économie de vapeur dont le principe est la thermocompression de GRANGER et MARILLER (2) (3) (20) (23) et aussi à l'aide de concentrateurs à multiples effets.

2 - Par congélation

méthodes avec adjuvants

1 - Par extraction ou fixation, pratiquée en phase liquide ou en phase gazeuse, et consistant à lier soit l'acide soit l'eau.

a) fixation de l'acide par un absorbant

b) fixation de l'eau par un déshydratant

c) fixation de l'acide sous forme d'une combinaison chimique lâche.

d) extraction de l'acide par un solvant lourd

e) extraction de l'acide par un solvant léger ou moyen.

2 - Par entraînement azéotropique de l'eau.

De ces diverses méthodes, seules celles extrayant l'acide par un solvant, ou celle de l'entraînement azéotropique de l'eau ont eu ou ont encore une grande importance industrielle. Nous allons donc étudier en détail ces dernières.

C H A P I T R E I I
- - - - -

PROCEDES UTILISANT LA DISTILLATION

AZEOTROPIQUE

I - ENTRAÎNEMENT AZEOTROPIQUE DE L'EAU

Ces méthodes sont à envisager avant les méthodes par extraction, car la mise en jeu de ces dernières comporte toujours, à un moment déterminé, un entraînement de l'eau extraite en même temps que l'acide ; par ailleurs les aptitudes solvantes de la plupart des entraîneurs d'eau pour l'acide acétique ont permis ainsi qu'il a été signalé (12), une confusion plus ou moins voulue entre les deux types de méthodes.

On qualifie d'"entraîneur d'eau", toute substance qui, introduite dans une solution aqueuse et bouillante d'acide acétique, a la propriété de donner avec l'eau un mélange azéotropique, ou vapeur mixte, à point d'ébullition constant et nettement inférieur à ceux des autres constituants du mélange. Ces substances doivent, en outre, répondre à d'autres desiderata : faible chaleur de vaporisation, insolubilité pratique dans l'eau et décantation facile de celle-ci après condensation des vapeurs, et entraînement maximum d'eau dans la vapeur azéotropique. CHARLES (6) a enfin montré que pratiquement l'entraîneur d'eau doit être bon solvant de l'acide.

Ainsi envisagé cet entraîneur permet de sérieuses économies de calories en diminuant les reflux et en faisant barrage à l'acide ; après décantation, il rentre constamment dans le circuit.

Dans l'ensemble, les méthodes azéotropiques ont l'avantage de conduire à un acide acétique pratiquement anhydre, et à des petites eaux bien dépouillées d'acidité; les rendements sont très bons. Très favorables pour la déshydratation d'acides moyennement dilués, elles le sont moins pour des solutions à environ 10 pour 100, car la totalité de l'eau doit en fait être chassée par distillation, cet inconvénient a pu être compensé de diverses façons en particulier par l'emploi de deux entraîneurs ; la consommation de calories reste un peu plus élevée qu'avec les méthodes aux solvants (15).

Le principe est assez ancien : dès 1904 MARCKWALD (2) (3) a préconisé en distillation continue l'emploi du xylène comme entraîneur d'eau combiné à la présence de sels; il a été suivi en 1911 par GOLODETZ et BENEDIKT qui utilisent le toluène. L'idée est reprise ensuite sur appareil continu en 1922-1923 par COPPEE avec le bensène, le toluène, l'éther, les cétones et elle atteint un degré de perfectionnement plus grand en 1924, lorsque les distilleries des Deux-Sèvres préconisent une distillation avec deux entraîneurs, en deux stades, de points d'ébullition assez différents (bensène et xylène, acétate de butyle et acétate d'amyle). En 1927 MARILLER (53) (56) concluait que ces méthodes consommaient à partir d'un acide à 10 pour 100 32,6 kilos de vapeur par kilo d'acide traité (compté en anhydre)

et les considéraient comme moins intéressantes que les méthodes par thermocompression ou par solvants lourds telles qu'elles existaient alors.

Le procédé n'a pris qu'ultérieurement toute son ampleur, pour le traitement du pyroligneux avec les brevets de la Société des produits chimiques de Clamecy (SPCC)(1926) (3), de Pregil et Société des produits Chimiques de Clamecy (1927) (5) (6). Ces brevets ont été enfin complétés en 1933 par la méthode d'épuration des pyroligneux dus aux Etablissements LAMBIOTTE Fres PREMERY (E.L.F.) et les uns et les autres ont été fusionnés sous le nom de ces deux firmes (S.P.C.C. et E.L.F.). L'entraîneur de choix est ici une fraction d'huiles de bois extraite elle-même des pyroligneux, bouillant au-dessous de 150° et entraînant l'eau en dessous de 95° , ou encore l'acétate de butyle.

Le processus opératoire est entièrement automatique et comporte les opérations suivantes : le pyroligneux brut à 10 pour cent d'acide total est préchauffé et désalcoolisé dans une première colonne qui fournit en tête des flegmes bruts à $60-70^{\circ}$ C.L et à 0,3 pour 100 d'acidité qui sont rectifiés à part. Le pyroligneux deflegmé est totalement vaporisé dans un ou plusieurs chauffeurs tubulaires où se dépose la majeure partie des goudrons, qui titrent environ 4 pour 100 l'acidité ; ceux-ci sont épuisés en acide dans une colonnette annexe. Les vapeurs sortant des chauff-

feurs passent ensuite dans une colonne effectuant une excellente épuration en huiles volatiles de goudron à l'aide d'un peu d'entraîneur, puis arrivent dans l'élément essentiel : la colonne de déshydratation chargée d'entraîneur ; cette colonne formée de deux éléments élimine au sommet la vapeur azéotropique eau-entraîneur bouillant à $90-92^{\circ}$ et à la base, l'acide à peu près anhydre. Les têtes aqueuses sont condensées et passées au florentin dans lequel se séparent l'entraîneur qui fait retour à la colonne de déshydratation et l'eau qui est épuisée en constituants dissous dans une colonnette annexe, avant de sortir du circuit à 0,02-0,05 pour 100 d'acidité. L'acide anhydre à la base passe enfin dans une rectificatrice qui le restitue sous forme d'acide glacial bon goût (à raison de 85 pour 100) et d'acide mauvais goût (à raison de 15 pour 100) tenant une faible quantité de têtes formiques. La consommation de vapeur est de l'ordre de 18 kilos par kilo d'acide entrant (compté en anhydre) et 92 pour 100 de l'acidité entrante sont, en principe récupérés.

De nombreux procédés analogues utilisent des entraîneurs variés, qui bien souvent fonctionnent en même temps comme dissolvants de l'acide : huile de bois, dérivé halogéné, d'hydrocarbures, des éthers oxydes, des esters tels que les acétates seuls ou combinés aux alcools, les dialcoyl-carbonates.

II - EXTRACTION DE L'ACIDE PAR SOLVANTS LOURDS

Les principes des méthodes aux solvants, quels qu'ils soient, consistent à extraire, sur la solution aqueuse froide ou sur les vapeurs, l'acide acétique par un solvant approprié. La solution acétique non aqueuse est ensuite traitée, et peut être d'un fractionnement soit plus facile que la solution aqueuse, soit moins coûteux en calories, parce qu'ayant une concentration plus élevée en acide ou une vapeur de vaporisation moindre que cette solution aqueuse. Alors que d'autres procédés n'ont eu qu'un succès éphémère ou même n'ont pu être industrialisés, les méthodes aux solvants, à côté des méthodes azéotropiques ou en combinaison avec elles, constituent à l'heure actuelle, la véritable solution industrielle du problème.

Le terme de solvant lourd ici employé, implique un solvant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'acide acétique. L'extraction aux solvants lourds se fait généralement en phase vapeur et a été essentiellement élaborée par SUIDA (35) dans le cas des pyroligneux.

L'acide pyroligneux dilué, dégoudronné au préalable, est vaporisé en totalité dans une première colonne de distillation travaillant sensiblement à 100 degrés ; au sommet : des huiles phénoliques lourdes, liquides à

cette température, ruissèlent de haut en bas de la colonne et épuisent les vapeurs en acide ; la colonne évacue donc, en tête, la totalité de l'eau en vapeurs , et à la base un extrait liquide d'huiles phénoliques et d'acide acétique. Cet extrait est reçu dans une seconde colonne travaillant sous vide qui vaporise en tête l'acide acétique contenu et abandonne à la base l'agent d'extraction qui rentre en circuit.

De nombreuses variantes ont été apportées par SUIDA lui-même ou ses proches collaborateurs. Ainsi SUIDA a préconisé l'extraction en phase liquide et a étudié l'élimination par un solvant léger des traces d'agent extracteur lourd entraînées par l'eau. D'autres variantes portent sur la nature de l'agent extracteur qui est généralement un corps peu ou pas soluble dans l'eau et bouillant au-dessus de 150° : fractions phénoliques élevées du goudron de bois ($220-260^{\circ}$), fractions convenables d'huiles de méthylène (ces deux solvants étant produits par le carbonisateur lui-même), phtalate d'éthyle, phtalate, benzoate ou naphténate de butyle, acétate ou butyrate d'amyle, acétate d'hexyle, dérivés acétylés des polyols, méthylecyclohexanone. Il est fréquent que l'on combine l'effet de deux solvants, l'un bouillant plus haut que l'acide vers $200-250^{\circ}$ et entraînant ce dernier dans le soubassement, l'autre bouillant plus bas (de 60 à 120°) engagé à raison de 10 à

50 pour 100 du précédent et entraînant azéotropiquement l'eau en tête. Ce procédé (21) (22) (35) conduit à un acide d'une concentration de 80 à 90 pour 100, et comparativement aux méthodes antérieures, permet des rendements supérieurs et des consommations de vapeur nettement inférieures.

Les dépenses de vapeur se rapportent à l'acide anhydre obtenu à partir d'un pyroligneux à environ 10 pour 100.

Les entraîneurs d'eau donnant des résultats satisfaisants sont surtout ceux dont le coefficient de partage entre acide et eau est nettement en faveur de l'acide. L'entraîneur constamment remonté au sommet de la colonne, par sa fonction même, joue en même temps un rôle de solvant pour l'acide contenu dans les vapeurs et l'oblige à se concentrer à la base.

III- EXTRACTION DE L'ACIDE PAR SOLVANTS LEGERES OU MOYENS

On entend ici par solvants légers ceux dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'acide acétique. Le principe de la méthode est le même que dans le cas précédent mais il est surtout appliqué en phase liquide. L'opération comporte deux stades : l'extraction de la solution acétique aqueuse à température ordinaire, puis la séparation du solvant et de l'acide avec déshydratation

simultanée de ce dernier, car en fait, le système acide solvant contient toujours en dissolution une certaine quantité d'eau, variable suivant le solvant considéré.

L'idée première en revient à GOERING (2) (3) qui utilisait un alcool, un éther ou un ester pour extraire l'acide acétique de sa solution aqueuse. Après diverses améliorations, le procédé a été porté à un haut degré de perfectionnement par les distilleries des Deux-Sèvres (procédé GUINOT) (12) (13)(14). Cette firme préconise l'emploi des esters tels que les acétates d'éthyle, de propyle, de butyle, seuls ou en mélanges avec des hydrocarbures : l'acétate d'éthyle sert tout d'abord, dans une batterie d'épuisement méthodique, à extraire l'acide ; le mélange ester-acide contenant encore de faibles quantités d'eau est ensuite redistillé, livrant en tête l'azéotrope eau-acétate bouillant à 71° , puis l'ester anhydre bouillant à 77° ; l'acide anhydre apparaît comme résidu. L'acétate d'éthyle sert donc ici à la fois de solvant pour l'acide acétique et d'entraîneur d'eau ; les hydrocarbures surajoutés permettent encore d'accentuer ce second rôle.

Au cours du développement simultané des divers procédés les principes précités ont été combinés les uns avec les autres et se sont inter pénétrés ; il est parfois difficile de classer un procédé donné dans l'une ou l'autre

des catégories énoncées et il arrive qu'il participe de plusieurs d'entre elles. Bien souvent aussi, les auteurs ont, à dessein, joué sur les mots de dissolution, d'extraction en phase vapeur ou liquide et d'azéotropisme pour se contourner mutuellement. Toute classification en ce domaine reste donc arbitraire ; une confusion particulièrement fréquente résulte du fait qu'un entraîneur d'eau est souvent capable de retenir, en même temps, l'acide et peut, comme tel, être qualifié de "solvant" (10), d'où l'abondance des procédés mixtes, mettant à profit à la fois l'extraction de l'acide par dissolution et l'entraînement azéotropique de l'eau.

Pour cette raison, il apparaît difficile de classer dans une catégorie bien définie les nombreux essais effectués parallèlement aux principaux procédés dont nous venons de parler et qui préconisent l'azéotropisme pour la séparation de l'acide acétique.

Nous avons déjà cité :

GOLODETZ qui a proposé le toluène

COPPEE qui a proposé le benzole et les cétones

SUIDA qui a proposé aussi les huiles de goudron de bois.

Nous pouvons ajouter à cette brève énumération

MORITA qui a proposé de prendre le vératrole (25)

SUMAROKOV (36) l'acétate de butyle,

La Société Française d'oxycatalyse (33) un cracking des produits de la carbonisation,

et GARWIN et HADDAD (9) la diméthylaniline.

Mais il semble que tous ces procédés ont, à l'heure actuelle, cédé la place au procédé de GUINOT qui consiste à extraire le pyroligneux par de l'acétate d'éthyle. Nous allons donc étudier dans la seconde partie ce procédé et ensuite la distillation du mélange eau-acide acétique-acétate d'éthyle.

DEUXIEME PARTIE

C H A P I T R E I

- - - - -

PROCEDE GUINOT (12)(13)(14)

(emploi de l'acétate d'éthyle)

Cette méthode est conçue en vue du travail des pyroligneux bruts, simplement débarrassés par repos et décantation des goudrons lourds qu'ils tiennent parfois en suspension. C'est une méthode dite au solvant léger.

L'étude du procédé peut se diviser en deux parties :

I - Extraction de l'acide acétique par le solvant à la température ordinaire.

II - Séparation du solvant et de l'acide acétique avec déshydratation simultanée de ce dernier.

EXTRACTION DE L'ACIDE PAR LE SOLVANT A TROIS

Il est tout d'abord nécessaire de rappeler quelques principes fondamentaux concernant les phénomènes de partage qui vont jouer lors de l'extraction de l'acide de ses solutions à la température ordinaire.

Lorsqu'on agite une solution acétique aqueuse avec un liquide insoluble dans l'eau, celui-ci se charge d'une quantité d'acide dépendant rigoureusement de la richesse de la solution aqueuse en équilibre. Autrement dit, après un temps d'agitation suffisant pour atteindre l'équilibre, on trouvera toujours pour une même concentration de la couche aqueuse, une concentration déterminée de la couche de solvant ; celle-ci étant indépendante des volumes des deux couches en présence.

On arrive ainsi à la notion d'équilibre de partage ou de coefficient de partage entre l'acidité de la couche de solvant et celle de la couche aqueuse en équilibre à la température considérée.

La valeur de ce coefficient est variable avec l'acidité. Ainsi, les courbes de la figure I donnent la valeur des coefficients de partage pour divers solvants en fonction de l'acidité de la couche aqueuse traitée. Elle montre que l'oxyde de mésityle et l'acétate d'éthyle se présentent comme des solvants particulièrement avantageux;

également que le pouvoir d'extraction des acétates de butyle et d'amyle augmente beaucoup avec la richesse de la couche aqueuse.

Toutefois les solvants considérés ne dissolvent pas l'acide acétique seul ; ils dissolvent en même temps de l'eau. Tout se passe donc comme si ces solvants échangeaient un acide plus ou moins hydraté. Les courbes de la figure II donnent la valeur du titre de l'acide extrait, c'est-à-dire le rapport $\frac{\text{acide dissous}}{\text{acide dissous} + \text{eau dissoute}}$ à 15° et en fonction de la richesse en acide de la couche d'acétate.

L'acétate d'amyle apparaît cette fois, comme le solvant le plus intéressant puisqu'avec lui on pourra toujours compter en pratique sur un acide titrant plus de 70 pour 100 parès extraction.

PRINCIPE DE LA METHODE

On traite par de l'acétate d'éthyle le pyroligneux brut supposé tout d'abord grossièrement dégoudronné. L'acétate d'éthyle est chargé de jouer le triple rôle de liquide dégoudronneur, de solvant pour désacidifier le pyroligneux épuré et enfin de entraîneur d'eau pour déshydrater l'acide lors de sa séparation de l'acétate par distillation.

Le dégoudronnage du pyroligneux est réalisé à froid dans une première batterie d'extraction composée d'une série d'éléments mélangeurs placés en cascade et accouplés chacun avec un décanteur. Celui-ci a pour objet de séparer les liquides émulsionnés dans le mélangeur, pour diriger ensuite chacune des deux couches dans la direction convenable. On fait arriver le solvant pur à une extrémité de la batterie et la solution à extraire à l'autre extrémité, afin de faire cheminer les deux liquides en sens inverse. Le solvant peut s'écouler par exemple par gravité et la solution aqueuse être remontée entre chaque élément par un moyen quelconque. La proportion d'acétate d'éthyle est faible, il est indispensable d'ailleurs qu'il en soit ainsi, sans quoi l'acétate d'éthyle, bon solvant de l'acide acétique dissoudrait en même temps que les impuretés une quantité trop importante d'acide. En un mot, le solvant choisi se présente comme possédant un pouvoir d'extraction encore plus grand pour les goudrons que pour l'acide lui-même. On suppose toujours que le solvant utilisé est totalement exempt d'acide à extraire ; mais il en sera différemment en pratique. Le solvant étant continuellement régénéré par distillation, il y aura une limite à sa désacidification et ceci pourrait être un écueil sérieux pour le travail des solutions aqueuses peu concentrées en acide ce qui est généralement le cas. En effet, la batterie de

dégoudronnage nous fournit d'une part une solution aqueuse d'acide acétique épuré, et d'autre part, une solution concentrée d'impuretés dans l'acétate d'éthyle ; et cette solution aqueuse d'acide est extraite dans une deuxième batterie analogue à la précédente où on la traite par environ 2 fois son volume d'acétate. Pour que l'épuisement de l'acide soit complet, il faut un solvant sans acide. En effet, prenons par exemple le cas d'un acide à 10 pour 100 à extraire par l'acétate d'amyle ; si ce dernier après régénération renferme seulement un gramme par litre d'acide, il sera incapable de désacidifier une solution titrant moins de quatre grammes par litre ($k = 0,25$). Donc la perte d'acide dans la batterie d'extraction s'élèvera très vite d'autant plus que le chiffre de quatre grammes est une limite qu'on ne pourrait atteindre qu'avec un très grand nombre d'éléments.

Il est donc nécessaire pour obtenir de gros rendements dans la batterie d'extraction, de désacidifier au maximum le solvant régénéré lors de l'opération de distillation.

L'extrait sortant de la batterie contient, outre l'acide certaines impuretés et aussi de l'eau : on le distille. L'acétate d'éthyle sert alors d'entraîneur d'eau et permet d'obtenir un résidu d'acide brut anhydre qui est,

par ce fait même, facile à rectifier. La possibilité d'obtenir, sans aucune dépense de combustible supplémentaire, de l'acide bien déshydraté, constitue un avantage précieux de cette méthode.

Seul, en effet, un acide brut anhydre est susceptible d'être facilement rectifié en vue de l'obtention d'un acide pur, car les acides lourds, comme l'acide butyrique, forment avec l'eau des mélanges à point d'ébullition minimum qui se comportent comme des produits de tête par rapport aux homologues inférieurs et à l'eau elle-même. Par conséquent, en présence d'eau, la distillation se fait dans l'ordre inverse des volatilités, comme l'ont déjà fait observer d'ailleurs de nombreux auteurs, et en particulier LECAT (17) (18) . Au contraire, tout se passe normalement en l'absence d'eau et la séparation des différents constituants ne présentent, en travail continu ou discontinu, aucune difficulté.

Quant aux impuretés de valeur telles que l'acétone, le méthanol, nous verrons, chemin faisant, comment elles se comportent et comment elles se trouvent finalement récupérées.

La batterie de dégoudronnage comporte environ de 6 à 10 éléments suivant la proportion d'impuretés contenues dans le pyroligneux à traiter. Pour 100 volumes de

pyroligneux, on utilise 25 volumes d'acétate d'éthyle. Dans les premiers éléments de la batterie l'acétate se charge en même temps d'acides et de goudrons ; par la suite une fois saturé d'acide, il achève seulement en goudrons, ainsi qu'on peut s'en rendre aisément compte par la progression de la coloration dans la couche éthérée des décanteurs successifs.

Pour un pyroligneux titrant 135 grammes d'acide par litre et environ 51 grammes de goudron, la composition des liquides sortant aux deux extrémités de la batterie est à peu près la suivante :

couche de solvant acidité 132 grammes par litre

goudrons et huiles dissoutes 139
grammes par litre

couche de pyroligneux dégoudronné

acidité : 101 grammes par litre

goudrons latents : 16 grammes par
litre

Nous appelons goudrons latents ceux qui existent en puissance dans le pyroligneux épuisé et qu'une ébullition prolongée fait apparaître. Ces goudrons ne sont pas gênants, car ils restent en majeure partie, dans la solution aqueuse après l'opération de désacidification proprement dite.

Au cours de l'opération de dégoudronnage passent en outre, dans le solvant, les huiles, l'acétone, le méthane-

nol, les composés furfurolés, les phénols, et d'une manière générale tous les produits relativement peu solubles dans l'eau.

BATTERIE DE DESACIDIFICATION

Elle comporte généralement 10 éléments. Elle est alimentée d'un côté par du pyroligneux dégoudronné et de l'autre par un volume presque double d'acétate d'éthyle qui doit être parfaitement exempt d'acide. On emploie donc pour la désacidification environ 8 fois plus de solvant que pour le dégoudonnage.

Etant donné l'excellent coefficient de partage de l'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, la désacidification de la solution aqueuse est complète. Rappelons que par "coefficient de partage" on entend : le rapport de la concentration en acide de la couche de solvant à la concentration en acide de la couche aqueuse lorsque l'équilibre entre les deux couches est supposé réalisé après une agitation suffisamment prolongée.

Mais, en même temps que l'acide acétique, le solvant dissout de l'eau ; cela revient à dire que l'on fait passer en solution dans l'acétate non pas un acide pur, mais un acide hydraté. Le titre de celui-ci n'est pas constant ; il est fonction de l'acidité de la couche aqueuse, et partant, de l'acidité de la couche de solvant elle-même.

La courbe de la figure III représente les variations du coefficient de partage en fonction de la concentration de la solution acétique aqueuse et la courbe de la figure IV donne les variations du titre de l'acide ainsi extrait en fonction du pourcentage d'acide contenu dans le solvant.

Dans la batterie, la couche éthérée contient environ 55 grammes d'acide acétique par litre ; nous en déduisons qu'elle doit également contenir 48 grammes d'eau. A vrai dire, ce dernier chiffre devrait être retouché par suite de la présence de diverses impuretés telles que le méthanol, les acides formique, propionique et butyrique qui passent totalement ou partiellement dans l'extrait éthéré.

La couche aqueuse désacidifiée contient encore outre de l'acétate d'éthyle, du méthanol et une petite quantité d'acide formique dont le coefficient d'extraction est moins favorable que celui de l'acide acétique. Nous verrons plus loin comment on traite ces eaux résiduaires.

Il importe dans cette étude de faire figurer le calcul de cette batterie qui nous donnera les titres des solutions à distiller. On peut appliquer une méthode identique à celles qui servent à calculer les colonnes. Soit une batterie permettant d'épuiser un poids d'eau acidulée

A au titre T , par un poids S de solvant qui sort de l'appareil au titre t ; k étant le coefficient de partage du solvant S pour une concentration déterminée, on peut écrire : dans le compartiment 1 $T_1 = \frac{1}{K} t$

en posant $K = \frac{1}{k}$ donc $T_1 = Kt$; on peut écrire d'autre part que l'acide entrant avec la solution aqueuse est emporté dans le solvant (puisque'il y a épuisement) donc

$$AT = St \quad T_1 = \frac{K A T}{S}$$

$$\text{De même dans le compartiment 2} \quad T_2 = \frac{A_1 T_1}{S_2}$$

et $T_2 = \frac{K A_1 T_1}{S_2}$ [1] le solvant est conservé au cours de la circulation de même pour l'eau :

$$A (100-T) = A_1 (100-T_1)$$

$$S (100-t) = S_2 (100-t_2)$$

$$\text{d'où :} \quad A_1 = \frac{A (100-T)}{(100-T_1)}$$

$$S_2 = \frac{S (100-t)}{(100-t_2)}$$

$$\text{par suite} \quad \frac{A_1}{S_2} = \frac{A (100 - T)}{S (100 - t)} \times \frac{100 - t_2}{100 - T_1} \quad [2]$$

Le rapport $\frac{A (100 - T)}{S (100 - t)}$ est constant, puisque c'est le rapport fixe entre l'eau amenée par A et le solvant pur, donc on le remplace par C .

$$\frac{A_1}{S_2} = C \frac{(100 - t_2)}{(100 - t_1)}$$

$$I \text{ devient } T_2 = K C T_1 \frac{100 - t_2}{100 - T_1}$$

$$t_2 = \frac{T_2}{K}$$

$$T_2 (100 - T_1) = 100 K C T_1 - \frac{100 K C T_1 T_2}{K}$$

$$T_2 (100 - T_1 + C T_1) = 100 K C T_1$$

$$T_2 = \frac{100 K C T_1}{100 - T_1 + C T_1} \quad [3]$$

et de proche en proche

$$T_n = \frac{100 K C T_{n-1}}{100 - T_{n-1} (1 - C)}$$

cette dernière équation donnant le titre de la solution aqueuse d'un élément quelconque n en fonction du titre de la solution de l'élément précédent $n-1$.

Nous admettrons dans le cas pratique qui nous intéresse que les solutions aqueuses sont à 10 pour 100 ; en effet les solutions aqueuses des distilleries de bois sont la plupart du temps très diluées et ne sont pas comparables aux solutions acétiques des industries de la cellulose qui sont souvent à 25 pour 100 et sur lesquelles portent beaucoup des études actuelles. La figure I nous

donne les coefficients de partage de différents solvants;
pour l'acétate d'éthyle, que nous avons choisi, la courbe
nous donne environ 0,8 valeur généralement admise :

$$k = 0,8 \quad \text{donc} \quad \frac{1}{k} = K = 1,25$$

pour 100 kilos de pyroligneux dégoudronné on a donc 10
kilos d'acide acétique et 90 kilos d'eau ; on a $A = 1$
on traite par environ deux fois son poids d'acétate soit
200 kilos donc $S = 2$; le titre de l'acétate sortant sera
alors égal à $\frac{10}{210}$ soit environ 5 pour 100

$$\text{On a donc : } C = \frac{1}{2} \frac{(100 - 10)}{(100 - 5)} = \frac{90}{190} = 0,47$$

et avec [3] on calcule les titres de chacun des éléments
de la batterie d'extraction :

$$T_2 = \frac{100 \cdot 1,25 \cdot 0,47 \cdot T_1}{100 - T_1 (1 - 0,47)} = \frac{125 \cdot 0,47 \cdot T_1}{100 - T_1 (0,53)}$$

$$T_1 = 10 ; T_2 = \frac{125 \cdot 0,47 \cdot 10}{100 - 5,3} = \frac{125 \cdot 4,7}{94,7} = 6,3$$

$$T_3 = \frac{125 \cdot 0,47 \cdot 6,3}{100 - 6,3 \cdot 0,53} = \frac{125 \cdot 3}{96,5} = 3,9$$

$$T_4 = \frac{125 \cdot 0,47 \cdot 3,9}{100 - 0,53 \cdot 3,9} = \frac{125 \cdot 1,82}{100 - 2,3} = \frac{228}{97,7} = 2,3$$

$$T_5 = \frac{125 \cdot 0,47 \cdot 2,3}{100 - 0,53 \cdot 2,3} = \frac{125 \cdot 1,1}{100 - 1,2} = \frac{137}{98,8} = 1,40$$

$$\begin{aligned}
 T_6 &= \frac{125 \ 0,47 \ 1,40}{100-0,53 \ 1,4} = \frac{125 \ 0,65}{100-0,7} = \frac{81}{99,3} = 0,82 \\
 T_7 &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,82}{100-0,53 \ 0,82} = \frac{125 \ 0,38}{100-0,4} = \frac{47}{99,6} = 0,47 \\
 T_8 &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,47}{100-0,53 \ 0,47} = \frac{125 \ 0,2}{100-0,25} = \frac{25}{100} = 0,25 \\
 T_9 &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,25}{100} = \frac{125 \ 0,12}{100} = \frac{14}{100} = 0,14 \\
 T_{10} &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,14}{100} = \frac{125 \ 0,07}{100} = \frac{8,8}{100} = 0,088 \\
 T_{11} &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,088}{100} = \frac{125 \ 0,04}{100} = \frac{6}{100} = 0,06 \\
 T_{12} &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,06}{100} = \frac{125 \ 0,025}{100} = \frac{3,5}{100} = 0,035 \\
 T_{13} &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,035}{100} = \frac{125 \ 0,016}{100} = \frac{2}{100} = 0,02 \\
 T_{14} &= \frac{125 \ 0,47 \ 0,02}{100} = \frac{125 \ 0,02}{100} = \frac{1,1}{100} = 0,01
 \end{aligned}$$

Ceci montre que pour arriver à des eaux que l'on puisse rejeter et titrant 0,01 pour 100 d'acide il faut une batterie comprenant 14 éléments, si on traite le pyro-ligneux par deux fois son poids d'acétate d'éthyle.

On peut refaire le calcul en faisant varier S, c'est-à-dire la quantité par laquelle on traite le pyro-ligneux, si on prend $S = 1,9$ on trouve alors qu'il est nécessaire de prendre une batterie comprenant 17 éléments.

DISTILLATION DE L'EXTRAIT ACIDE

La solution d'acide hydraté dans l'acétate d'éthyle est envoyé dans une colonne B chauffée par serpent. L'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'eau, donne naissance, comme il est bien connu, à un mélange à point d'ébullition minimum (71°) qui se classe en tête de la colonne et s'oppose à la montée de l'acide. Ainsi l'eau contenue dans l'extrait est éliminée après séparation dans un décanteur. Une partie de l'acétate distillé est rétrogradée au sommet de la colonne pour assurer la désacidification complète du solvant récupéré tandis que le surplus du distillat est retiré du circuit à l'allure voulue pour compenser exactement la quantité d'ester apportée par l'alimentation.

A la base de la colonne principale, on obtient un mélange formé d'au moins $2/3$ d'acide et $1/3$ d'ester. On achève la séparation dans une colonnette A dont le diamètre est moitié moindre étant donné le faible travail qui lui est demandé. A noter que l'élimination des légères

traces d'acétate d'éthyle ($E = 77^{\circ}$) contenues dans l'acétique ($E = 118^{\circ}$) est très facile. On profite en effet de coefficients de séparation à peu près aussi avantageux que s'il s'agissait de chasser l'alcool d'une solution alcoolique.

Finalement on tire l'acide brut en vapeur sur des plateaux au-dessus du soubassement. Dans celui-ci va s'accumuler un acide impur contenant une certaine proportion d'huiles, de goudrons et d'acides lourds ; cet acide est tiré en continu et traité en même temps que l'acide principale venant de la batterie de dégoudronnage.

L'acide technique obtenu par cette méthode est parfaitement anhydre, légèrement coloré en jaune ; il bout à $14-15^{\circ}$ et titre 98 pour 100 d'acide exprimé en acétique. Cet acide peut convenir pour certains emplois, mais, en principe, il doit être redistillé pour fournir l'acide pur fondant à $16,5^{\circ}$. Cette purification est nécessaire pour les raisons énoncées plus haut et elle permet la séparation des homologues de l'acide acétique.

SEPARATION ET DESACIDIFICATION DES GOUDRONS

L'extrait obtenu dans la batterie de dégoudronnage, additionné de l'acide impur tiré du soubassement, est introduit dans la colonnette de distillation A est traité de la même manière que l'extrait principal dans une colonnette spéciale.

Comme résidu on obtient un mélange de goudrons très
des et d'acide acétique. Pour récupérer facilement
nier nous ~~insufflons~~ dans le mélange envoyé dans la
nette a des vapeurs d'une essence de pétrole sélectionné
bouillant dans un intervalle de quelques degrés au
nage de 100° . Ce type d'essence, déjà utilisé dans
thodes de déshydratation azéotropique de l'alcool,
propriété d'entraîner l'acide acétique sous forme de
lange binaire à point d'ébullition minimum renferme
viron 30 pour 100 d'acide acétique. Comme ce mélange
homogène, on envoie un petit jet de vapeur d'eau dans
conduit amenant les vapeurs de mélange binaire au
seur. Après condensation, l'acide acétique, ou plus
ment l'acide acétique chargé d'acides homologues, se
rent dans la couche aqueuse intérieure, l'essence se
geante revenant indéfiniment à la vaporisation.

On arrive ainsi à désacidifier complètement
goudrons sans avoir à les chauffer au-delà de $140-150^{\circ}$.

Les goudrons obtenus sont très fluides et
lent dans les appareils aussi facilement que des hu
ils contiennent une proportion élevée de phénols en
bles à la vapeur d'eau (60 pour 100 environ) et éga
une certaine quantité de créosote.

TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES

Ces eaux sont saturées d'acétate et contiennent en outre, une proportion importante de méthanol présent dans le pyroligneux traité.

A ces eaux résiduelles on ajoute les couches aqueuses soutirées des décanteurs des diverses colonnes de distillation.

Ces couches aqueuses, également saturées d'acétate, renferment en outre, d'une part la totalité de l'acétone et, d'autre part, le reste du méthanol.

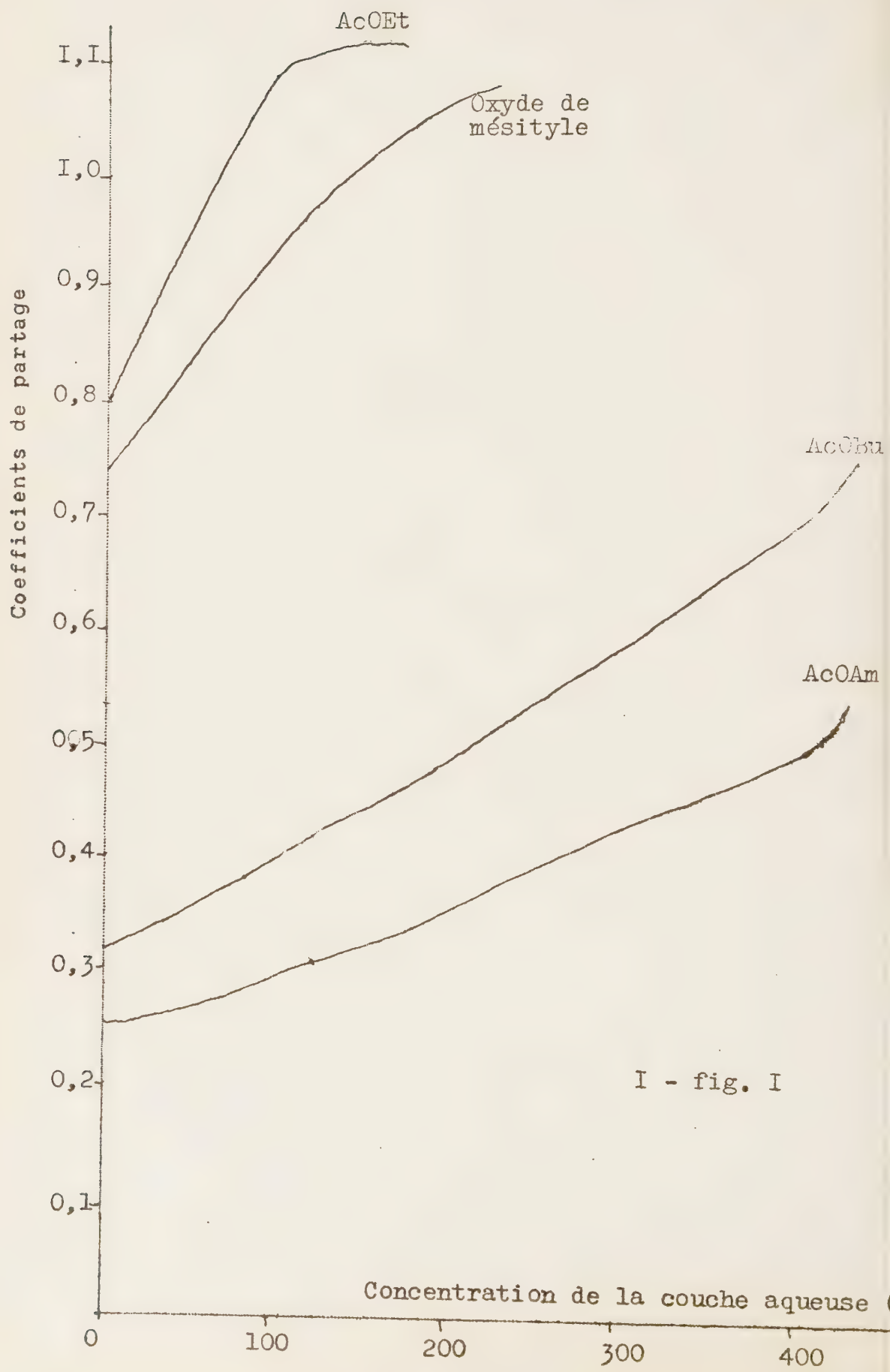
Il s'agit donc de distiller ces petites quantités de manière à récupérer l'acétate d'éthyle pour le faire entrer en fabrication et à séparer l'acétone et le méthanol.

On utilise pour cela la particularité de l'acétate d'éthyle qui possède le point d'ébullition minimum qui, après distillation, se sépare en deux couches et également les coefficients d'enrichissement des vapeurs en acétate sont, d'une manière générale, beaucoup plus élevés que ceux de l'acétone et du méthanol. En un mot, quand on distille une solution aqueuse étendue, c'est l'acétate d'éthyle qui se présente, momentanément du moins, comme le produit de tête par rapport à l'acétone et à l'alcool qui sont plus volatils.

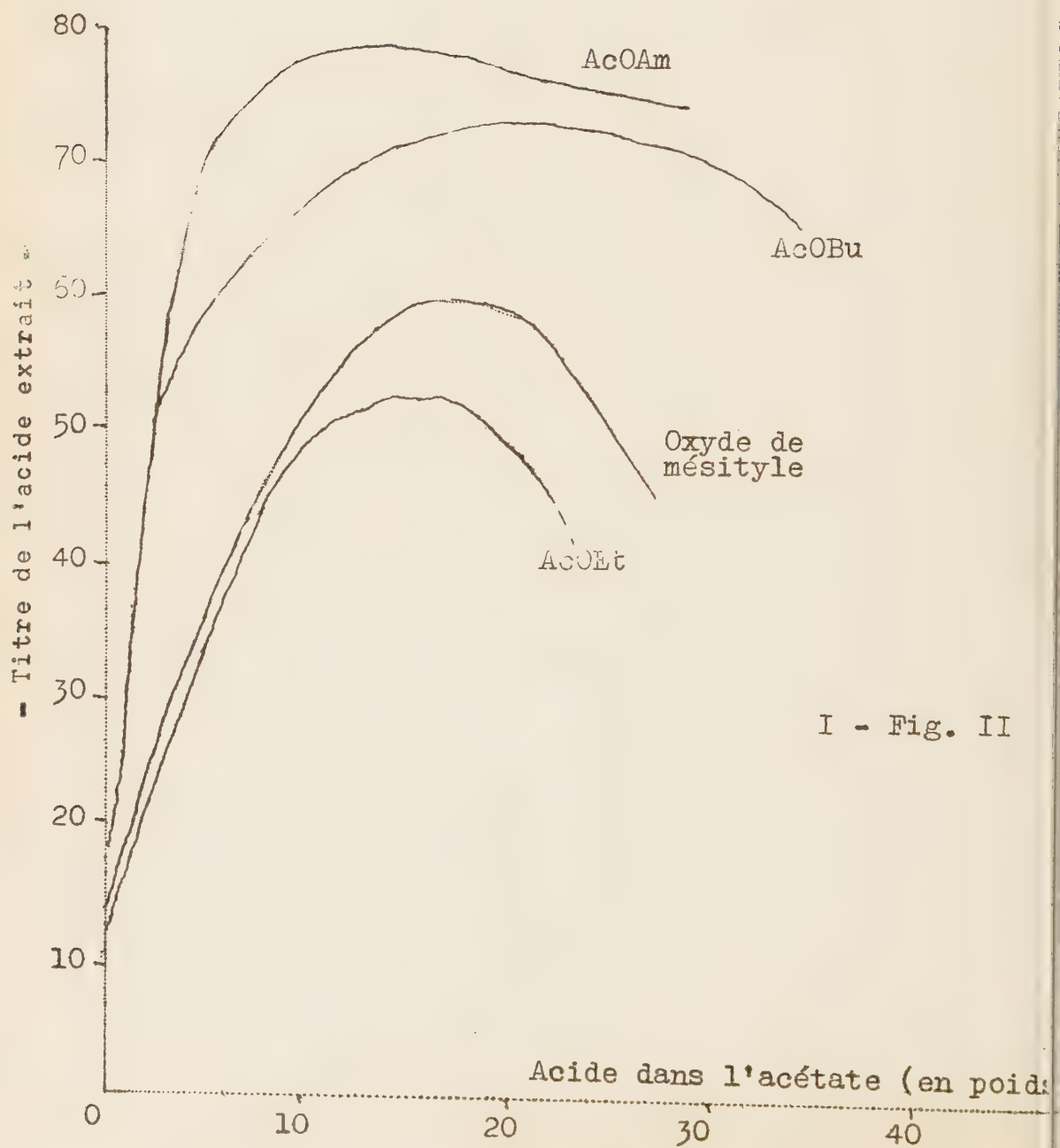
Cela nous permet de donner une solution simple au problème posé. Dans une colonnette C chauffée par barbotage on amène les eaux résiduaires à traiter à la chauffe de manière à épuiser en ester acétique le liquide s'écoulant à la base de la colonnette. Les vapeurs du liquide alimentaire contiennent dans ces conditions la totalité de l'ester et en outre, une petite quantité d'acétone et de méthanol. On empêche ces deux produits de monter en tête avec l'acétate d'éthyle en faisant passer un courant d'eau chaude au sommet de la colonnette. Sous ces conditions, seul l'acétate d'éthyle peut franchir ce barrage ; on le sépare par décantation. Quant à la solution aqueuse de méthanol et d'acétone, elle est concentrée par la méthode habituelle dans la colonne C₁ ; observons cependant que cette opération de distillation est grandement facilitée par l'absence des huiles envahissant ordinairement certains produits qui se opposent ainsi au travail de concentration.

Les vinasses rejetées par la colonne d'épuration C₁ contiennent encore en solution une dizaine de grammes par litre de produits solubles. Leur odeur est presque nulle et ne rappelle en rien leur origine. Elles peuvent sans inconvénient être rejetées à la rivière.

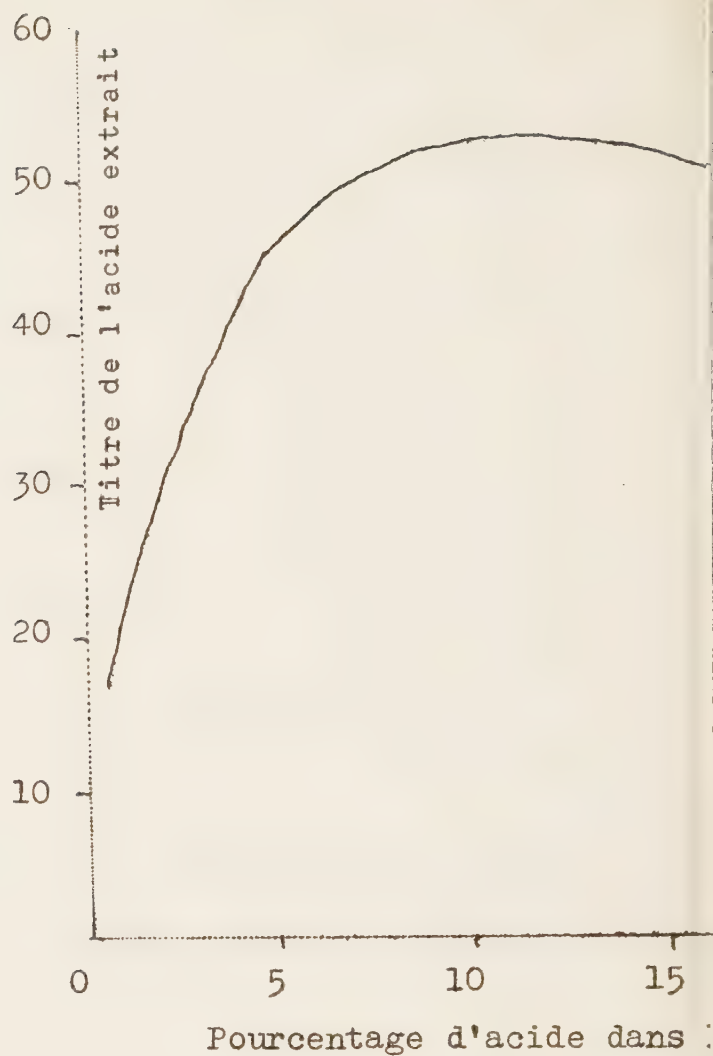
Cette méthode permet de récupérer environ
pour 100 des acides gras préexistant dans le pyrol.
La dépense en vapeur pour obtenir de l'acide anhydre
nique à partir du pyroligneux à 13 pour 100 est d'ex
10 kilos par kilogramme d'acide. Il faut compter sur
dépense supplémentaire de 2,5 kilos pour obtenir un
pur à 99,9 pour 100 et fondant à 16,5° .



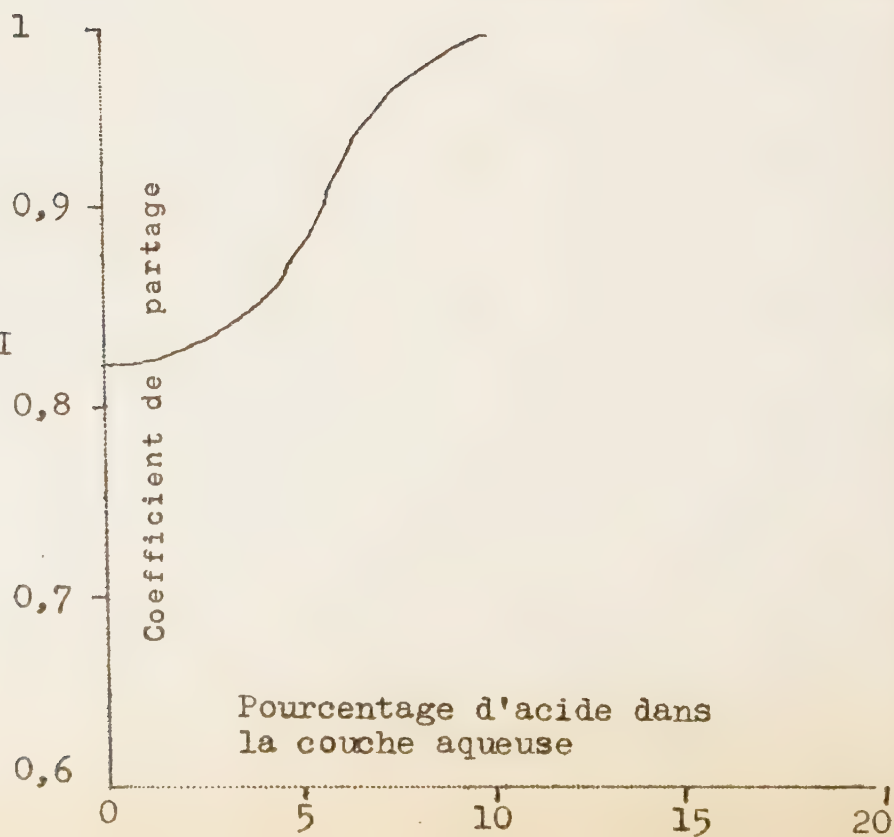
I - fig. I



I - Fig. IV



I - Fig. III



C H A P I T R E I I

DISTILLATION AZEOTROPIQUE DU MELANGE
EAU-ACIDE ACETIQUE - ACETATE D'ETHYLE

En raison de l'importance industrielle d'acide organique le plus employé, le système eau-acétique a été souvent étudié. Pour des pressions allant de 27 gr/cm^2 à 36 k/cm^2 on a fait des mesures de pression, de température t et de composition x et y du liquide et de la vapeur ; on n'a pas trouvé de mélange azéotrope dans ces conditions.

Ainsi une colonne de distillation ayant pour but d'extraire l'eau contenue dans l'acide acétique, sera d'azéotrope, fonctionnera normalement sous la pression normale puisqu'aucun facteur important n'est apporté par la variation de pression.

La tension de vapeur d'un mélange de deux liquides non miscibles est égale à la somme des tensions de vapeur des deux liquides purs séparés, donc le point d'ébullition du mélange doit être considérablement plus bas que celui de l'un ou l'autre des liquides seuls. D'où si un liquide complètement miscible à l'acide acétique anhydre mais insoluble dans l'eau, est ajouté à la solution aqueuse d'acide acétique l'eau et l'autre liquide s'évaporent ensemble à une température plus basse sous forme de mélange azéotropique tandis que la température d'ébullition de l'acide acétique ne sera pas pour autant modifiée. Une colonne à rectifier peut ainsi séparer le mélange.

tropique eau-liquide entraîneur et l'acide acétique coup plus facilement qu'il ne serait possible de l' avec l'eau seule (28) (30) (32). Le mélange de vapeurs du sommet de la colonne peut être condensé dans un simple condenseur : le condensat est alors séparé en deux couches liquides, l'eau douce débarrassée d'une quantité d'acide libre et l'entraîneur qui est recyclé comme tel pour extraire davantage d'eau douce, tandis que l'acide anhydre passe dans le bas de la colonne.

L'opération azéotropique a été étudiée pour être adaptée aux différentes provenances d'acide acétique : pyroligneux, des eaux de fabrication de l'acétate de cellulose (29) et la capacité de production a été portée à des milliers de tonnes par jour d'acide anhydre.

La distillation azéotropique, pour la réduction des jus pyroligneux est avantageuse à cause de sa simplicité et du bas prix relatif de l'équipement nécessaire, particulièrement pour les petites installations.

Dans l'extraction de l'acide acétique dans l'eau avec l'acétate d'éthyle comme solvant il existe le moyen du calcul de la colonne de distillation azéotropique pour séparer l'acétate et l'eau de l'acide dans la phase extraite et ainsi obtenir l'acide comme produit de base. Un certain nombre de méthodes ont été suggérées pour

calculs de colonne à distillation azéotropique (1)
et ainsi on se propose de revoir quelques-unes de
thodes dans leur application pour le calcul d'une
pour la déshydratation de l'acide acétique en mélange
l'eau et l'acétate d'éthyle comme entraîneur.

Equilibre matériel sur la colonne.

Comme la composition de la vapeur de tête
approximativement celle de l'azéotrope binaire, la
tion des queues dépend entièrement de l'alimentation
colonne à moins qu'on utilise un reflux secondaire.
colonne utilise comme reflux les vapeurs condensées
à-dire le reflux primaire, la composition de l'alimen
doit contenir l'acétate et l'eau dans le rapport que
composants occupent dans l'azéotrope binaire acéte
Si la composition de l'alimentation était considér
différente que celle désirée, alors un reflux supplé
taire de l'une des phases du décanteur serait néces
Par exemple, si l'eau contenue dans l'alimentation
trop importante, une partie de la phase acétate d'
du décanteur alimenterait la colonne azéotropique
nous conduirait à un reflux secondaire. Il sera mon
l'augmentation de la quantité d'eau de l'alimentat
mente aussi le taux de reflux minimum pour le fonct
de la colonne.

Dans le cas d'un reflux primaire seul, le matériel est relativement simple. Pour un reflux primaire et secondaire, les tables de solubilité de GARNER, ELLIS et ROY (8) ont servi pour calculer les compositions et les quantités de fluide.

Pour les calculs on pourra se servir des compositions de l'alimentation, des queues et des têtes :

composant		alimentation		queues		couche du déca
		poids %	mole %	poids %	mole %	poids
acide acétique	A	7,8	4,5	99,85	99,12	--
acétate d'éthyle	E	84,65	66,46	0,0074	0,01	91,85
eau	W	7,55	29,04	0,131	0,87	8,15

Si la composition d'un liquide quittant un plateau est connue, la composition de la vapeur quittant le plateau est facilement calculée par la méthode proposée par NORMAN (26), les calculs ont été faits avec les volatilités relatives de l'eau et de l'acide acétique, de l'acétate d'éthyle et de l'acide acétique, et de l'acétate d'éthyle et de l'eau, en fonction des rapports de composition.

On représente l'acide acétique par A, l'acétate d'éthyle par E, l'eau par W et les volatilités relatives par α

Ayant obtenu les valeurs des volatilités α_{EA} (de l'acétate d'éthyle et de l'acide acétique) et α_{WA} (de l'eau et de l'acide acétique) correspondant à la composition du liquide quittant un plateau, la composition du liquide arrivant au plateau supérieur est donnée par les équations :

$$Y_A = \frac{1}{1 + \alpha_{EA} \frac{X_E}{X_A} + \alpha_{WA} \frac{X_W}{X_A}}$$

$$Y_W = \alpha_{WA} \frac{X_W}{X_A} Y_A$$

$$Y_E = \alpha_{EA} \frac{X_E}{X_A} Y_A$$

Ce processus a été employé pour les calculs de la composition du liquide par plateau pour déterminer le taux de reflux et pour calculer le nombre de plateaux nécessaires pour une séparation donnée (26).

Nous avons aussi une autre méthode qui permet des déterminations rapides (7) : nous avons appelé k le coefficient de partage et on l'a pris égal à 0,8 ; son inverse est $K = 1,25$. Si on appelle G la volatilité c'est-à-dire le rapport des titres du liquide et de la vapeur et R le taux de reflux on a :

$$E = nG \text{ (E étant l'efficacité du plateau)}$$

Si x_m est le titre en acide du liquide sortant du plateau m et x_0 le titre du liquide alimenté on peut écrire :

$$\frac{x_m}{x_0} = \frac{E - 1}{E^m + 1 - 1}$$

ce qui permet d'évaluer le nombre de plateaux nécessaires pour atteindre un taux d'acide donné dans les eaux résiduaires, c'est-à-dire de la section d'épuration.

Pour le plateau on peut écrire l'équilibre matériel suivant:

$$X_\alpha + n Y_\beta = X_\beta + n Y_\alpha$$

$$\text{avec } E = n G$$

multiplions l'équation précédente par G

$$G X_\alpha + E Y_\beta = G X_\beta + E Y_\alpha$$

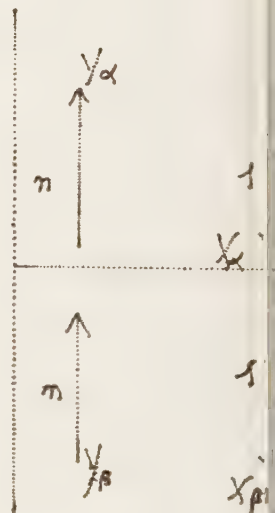
$$\text{or } Y_\alpha = G X_\beta \text{ donc } [2]$$

$$G X_\alpha - G X_\beta = E Y_\alpha - E Y_\beta$$

$$G X_\alpha - Y_\alpha = E (G X_\beta - Y_\beta)$$

$$\text{d'où } E = \frac{G X_\alpha - Y_\alpha}{G X_\beta - Y_\beta} \quad [1]$$

Cette relation peut servir utilement pour la détermination de l'impureté dans le sens de circulation de la phase acide. Connaissant les titres sur un plateau,



peut, sans connaître les intermédiaires, évaluer les titres d'un plateau m :

En effet, il n'est qu'à reprendre les calculs précédents

$$G X_{\alpha} - Y_{\alpha} = E (G X_{\beta} - Y_{\beta}) \quad \text{pour le premier plateau}$$

$$G X_{\beta} - Y_{\beta} = E (G X_{\gamma} - Y_{\gamma}) \quad \text{pour le second}$$

$$G X_{\gamma} - Y_{\gamma} = \dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots = E (G X_{\omega} - Y_{\omega}) \quad \text{pour le } m^{\text{ième}}$$

et par élimination des termes semblables dans les équations on tire :

$$\frac{G X_{\alpha} - Y_{\alpha}}{G X_{\omega} - Y_{\omega}} = E^m$$

ainsi il suffit de connaître les titres X et Y sur un plateau pour connaître quels seront ces titres sur le plateau situé au-dessus, dans l'une ou l'autre des directions de la colonne, car il faut rester dans une région où on peut considérer que la valeur G ne varie sensiblement pas.

Détermination des plateaux

Adoptons le reflux de 0,6 c'est-à-dire que pour 1 arrivant sur le plateau, 0,6 s'en échappent en vapeurs.

A la base de la colonne s'échappe 0,4 d'acide de titre 0,01 en faisant la balance matérielle ce qui arrive doit être égal à ce qui quitte le plateau :

$$(1 - 0,6) \cdot 0,01 = 0,004$$

puisque $Y_v = G X_p$

on a : $Y_v = 2,9 \times 0,01 = 0,029$,

$$0,6 \cdot 0,029 = \underline{0,0174}$$

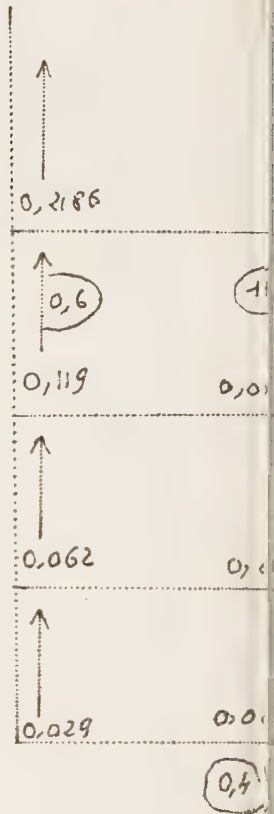
0,0214 total de ce qui

quitte la base il y arrive par contre seulement un de venant du plateau situé exactement au-dessus et titre est X_E on a alors :

$$1 X_E = 0,0214$$

Ensuite en combinant les équations $E = \frac{G}{G}$

et $Y_v = G X_p$ [2] et celles de l'équilibre matériel chaque plateau, on peut ainsi déterminer les titres quides et vapeur se trouvant sur ce plateau.



Ainsi pour le plateau I situé au-dessus
base de la colonne où on extrait l'acide on a, en P
pour G la valeur 2,9 qui est celle généralement a
(7) :

$$Y_E = 2,9 \ 0,0214 = 0,062$$

ce qui donne alors :

$$0,6 \ 0,062 = 0,0370$$

$$1 \quad 0,0214 = \underline{0,0214}$$

0,0584 total de ce qui quitte

teau ce qui y arrive doit y être égal

$$0,6 \ 0,029 = 0,0174$$

$$1 \quad X_E = 0,0584 - 0,0174 = 0,0410 .$$

On en fait de même pour le plateau 2

$$Y_E = 2,9 \ 0,0410 = 0,119$$

$$\text{d'où} \quad 0,6 \ 0,119 = 0,0714$$

$$1 \quad 0,0410 = \underline{0,0410}$$

$$0,1124$$

$$0,6 \ 0,062 = 0,0370$$

$$\text{donc} \quad X_E = 0,1124 - 0,0370 = 0,0754$$

et ainsi de suite. Il est à remarquer que pour un
cul, on tient compte que d'un seul composant à la
les autres peuvent être étudiés par la suite en re
çant.

On peut aussi faire varier le taux de re
prenons le cas de $n = 0,96$:

à la base on a :

$$(1 - 0,96) 0,01 = 0,0004$$

$$\begin{array}{r} 0,96 \quad 0,029 = \underline{0,028} \\ 0,0284 \end{array}$$

$$\text{donc } X_E = 0,0284$$

$$\text{puis } Y_E = 2,9 \quad 0,0284 = 0,821$$

$$0,96 \quad 0,0821 = 0,0788$$

$$\begin{array}{r} 1 \quad 0,284 = \underline{0,0284} \\ 0,1072 \end{array}$$

$$0,96 \quad 0,029 = 0,028$$

et $X_E \quad 0,1072 - 0,0282 \quad 0,0792$ et
de même pour les plateaux suivants.

Nombre de plateaux minimum pour un reflux total

On a calculé le nombre de plateaux nécessaires pour la séparation avec un reflux total en se servant des compositions de l'alimentation et des produits donnés précédemment. Les compositions des plateaux sont données dans le tableau 1. Il faut noter que le rapport acide-eau, entre les plateaux 8 et 9, se rapproche du rapport acide-eau dans le liquide alimentaire, et que, au-dessus des plateaux 8 et 9, correspondants à la partie rectification, les changements dans les concentrations de l'acétate d'éthyle sont faibles.

Taux de reflux expérimental

Les calculs furent refaits en utilisant concentrations de têtes, queues et alimentation pour un certain nombre de taux de reflux. Les résultats obtenus pour un reflux primaire de 0,33 sont consignés en tableau 2. On notera dans le tableau 3 que les concentrations en acétate et en eau sont à peu près constantes au-dessus du plateau alimentaire et sont approximativement les valeurs de l'azéotrope binaire. Le caractère principal de la séparation dans la partie rectifiante est de récupérer l'acide des produits de tête.

L'effet produit par le changement du taux de reflux est montré dans le tableau 3. Les quantités de données sont basées sur 100 moles de liquide alimentaire. Le nombre de plateaux de la partie rectification a augmenté assez rapidement lorsque le taux de reflux diminua. Le nombre de plateaux de la partie épuisement augmenta également rapidement.

COMPARAISON DES METHODES

On se propose maintenant de comparer les données par plateau du tableau 3 avec celles obtenues par la construction graphique.

Méthode modifiée de CHAMBERS (4)

La méthode de CHAMBERS est plutôt semblable à la méthode de MASCHKE et THIELE pour les systèmes binaires. Les données ternaires sont exprimées dans deux tables qui servent alternativement pour évaluer les plateaux.

Les courbes $Y - X$ de l'acide acétique et de l'eau servent comme il est montré dans les figures 1 et 2. La solution plateau par plateau est obtenue par l'évaluation des plateaux alternativement en se servant des figures 1 et 2. Dans l'étude de ce problème, ces constructions graphiques sont applicables uniquement à la partie épuratrice. Ceci dû au fait que, dans la partie rectification, les changements de concentration de l'acide acétique sont faibles, de plateau en plateau, et l'emploi de la méthode de CHAMBERS n'est pas suffisamment précise pour montrer de petits changements dans la concentration de l'acide acétique.

On a déjà noté, à la fois dans le cas d'un reflux total et aussi d'un reflux de 0,33, que les changements dans la concentration de l'eau et de l'acétate d'éthyle au-dessus du plateau d'alimentation, sont faibles. Il est ainsi possible de déterminer la partie rectificatrice en calculant le nombre d'états à l'équilibre en se servant d'une construction log en fonction de log. On donne

construction logarithmique sur la figure 3. La concentration de l'acide acétique dans la vapeur du mélange binaire est portée en fonction de la concentration constante de l'acide dans la phase liquide. En supposant une quantité d'eau constante dans chaque phase, le char dans la concentration de l'acide acétique et de l'a est facilement déterminé.

Les compositions du liquide aux plateaux par cette combinaison des méthodes graphiques supportent favorablement la comparaison avec celles obtenues par la méthode de plateau par plateau. Le nombre de plateaux dans cette méthode est le même, à savoir 22. Les compositions des plateaux pour la méthode graphique ci-dessus sont données dans le tableau 4.

Méthode de BAKOWSKY et TRESSZCZANOWICZ (1)

Dans cette méthode on suppose que le rapport des composants formant l'azéotrope binaire est le même que plateau et égal au rapport de ces composants dans l'azéotrope binaire. En supposant de plus, une courbe de distillation linéaire, le système est alors traité comme un système à deux composants, l'un des composants étant l'azéotrope binaire et l'autre, le troisième composant du système. Dans ce cas, le système est supposé constitué d'azéotrope eau-acétate d'éthyle et d'acide acétique.

On notera d'après le tableau 3 que c'est une bonne supposition dans la partie rectification de la colonne, mais que cela peut mener à des erreurs dans la partie épuisement. Dans la partie épuisement, la concentration en acétate augmente beaucoup plus rapidement que la concentration en eau et de ce fait, le rapport de l'acétate à l'eau dans le bas de la colonne est très différent du rapport de ces constituants dans l'azéotrope acétate-eau. La figure 4 traite du système binaire acide acétique-azéotrope et on peut voir que le nombre de plateaux théoriques dans la partie épuisement est de 7 à 8 comparé aux 10 de la figure 1 et aux 10 du tableau 3. La méthode, pour le système eau-acétate, est ainsi inexacte pour la section épuisement.

Calcul simplifié

On peut, par un calcul simple et rapide, vérifier ces résultats à l'aide des équations de FENSKE-UNDERWOOD citées par NORMAN (27).

Le reflux minimum R_m est donné par l'équation

$$R_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_D}{x_F} - \alpha \frac{1 - x_D}{1 - x_F} \right)$$

où α est la volatilité relative

x_D est la composition en fraction de mole du composé le plus volatil au sommet de la colonne

x_F est la composition à l'alimentation

x_B est la composition à la base de la colonne.

S_m le nombre de plateaux théoriques au reflux total est donné par

$$S_m = \frac{\log \frac{x_D}{1-x_D} \times \frac{x_B}{1-x_B}}{\log \alpha}$$

Sachant que l'alimentation est à 5% d'acide tannique et que l'on tire l'azéotrope à 99% et l'acide tannique à 99% on a, sachant que $\alpha = 2,9$

$$R_m = \frac{1}{1,9} \left(\frac{99}{95} - 2,9 \frac{0,01}{0,05} \right) = 0,35$$

puisque l'on adopte un reflux $R = 1,5 R_m$

$$R = 1,5 \cdot 0,35 = 0,52$$

d'autre part $S_m \neq 10$

D'après les courbes de GILLILAND (27) on ti

$$\frac{S - S_m}{S + 1} = 0,51$$

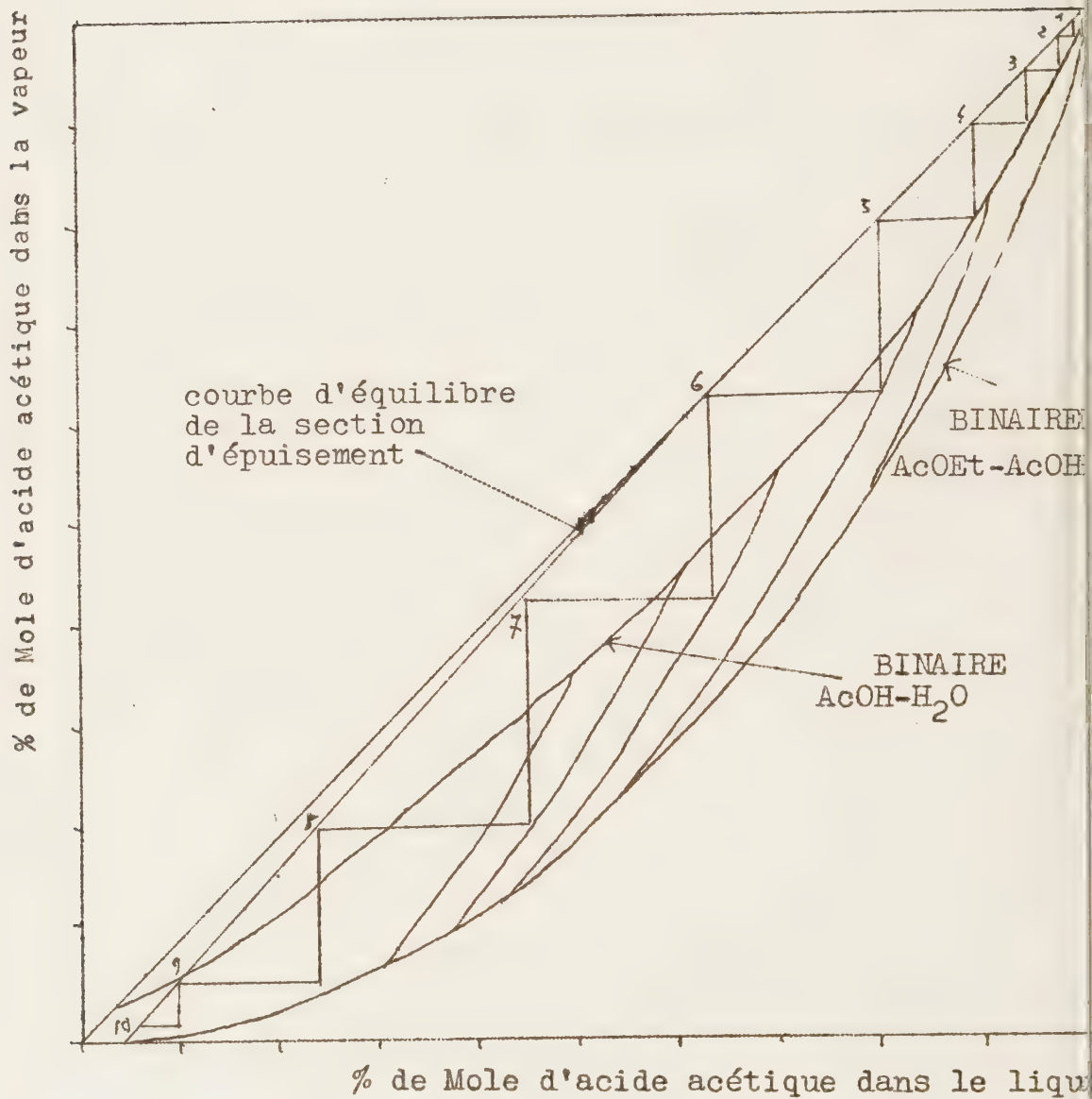
d'où $S = 21$ plateaux.

On retrouve donc des résultats analogues.

II - Fig. 1

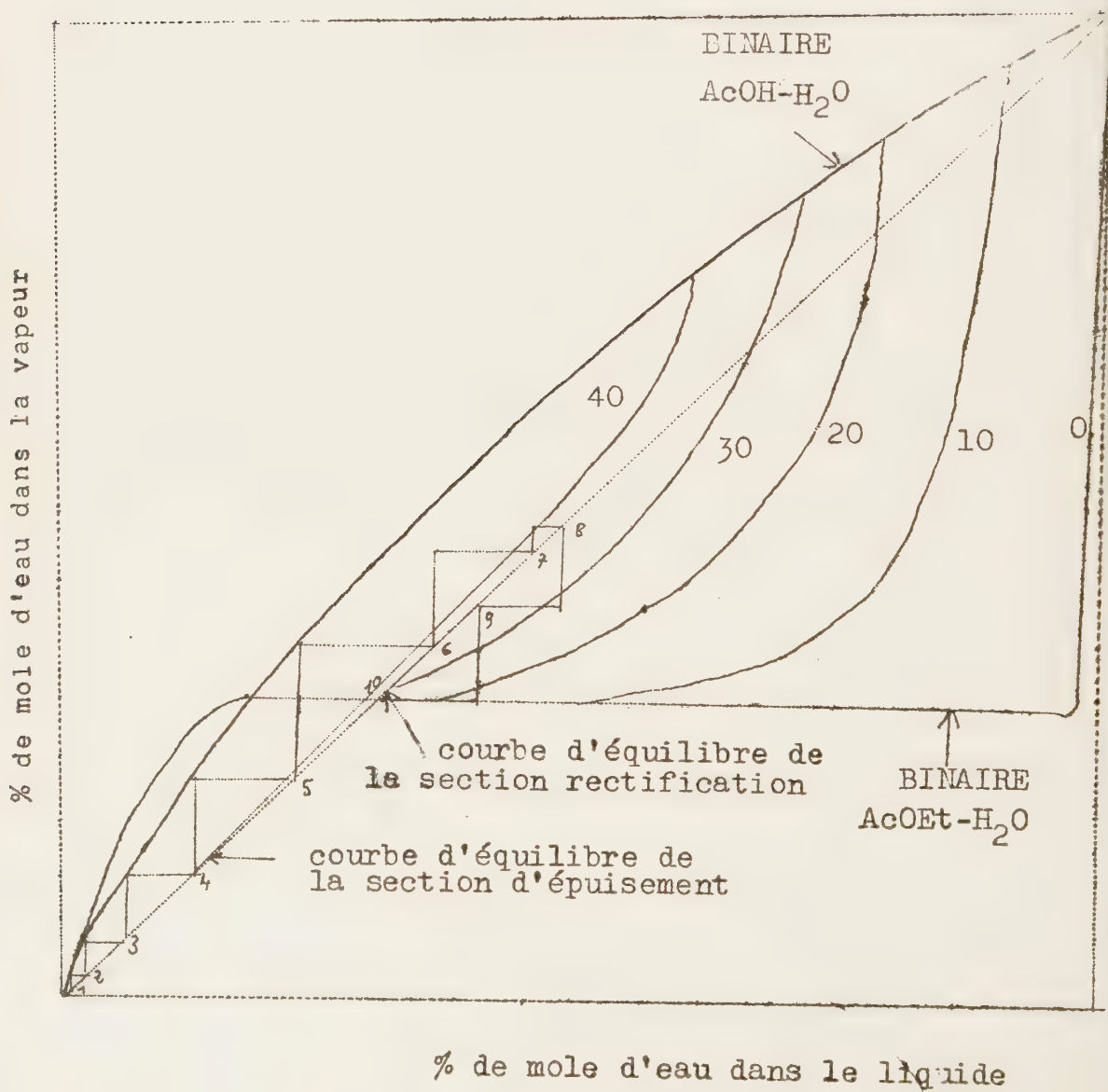
Diagramme y-x employé dans la méthode de CHAMP

PARAMETRE : Mole % d'eau dans le liquide



II - Fig. 2 - Diagramme y-x utilisé dans la méthode de CHAMBERS.

Paramètre : % de mole d'acide acétique dans le liq



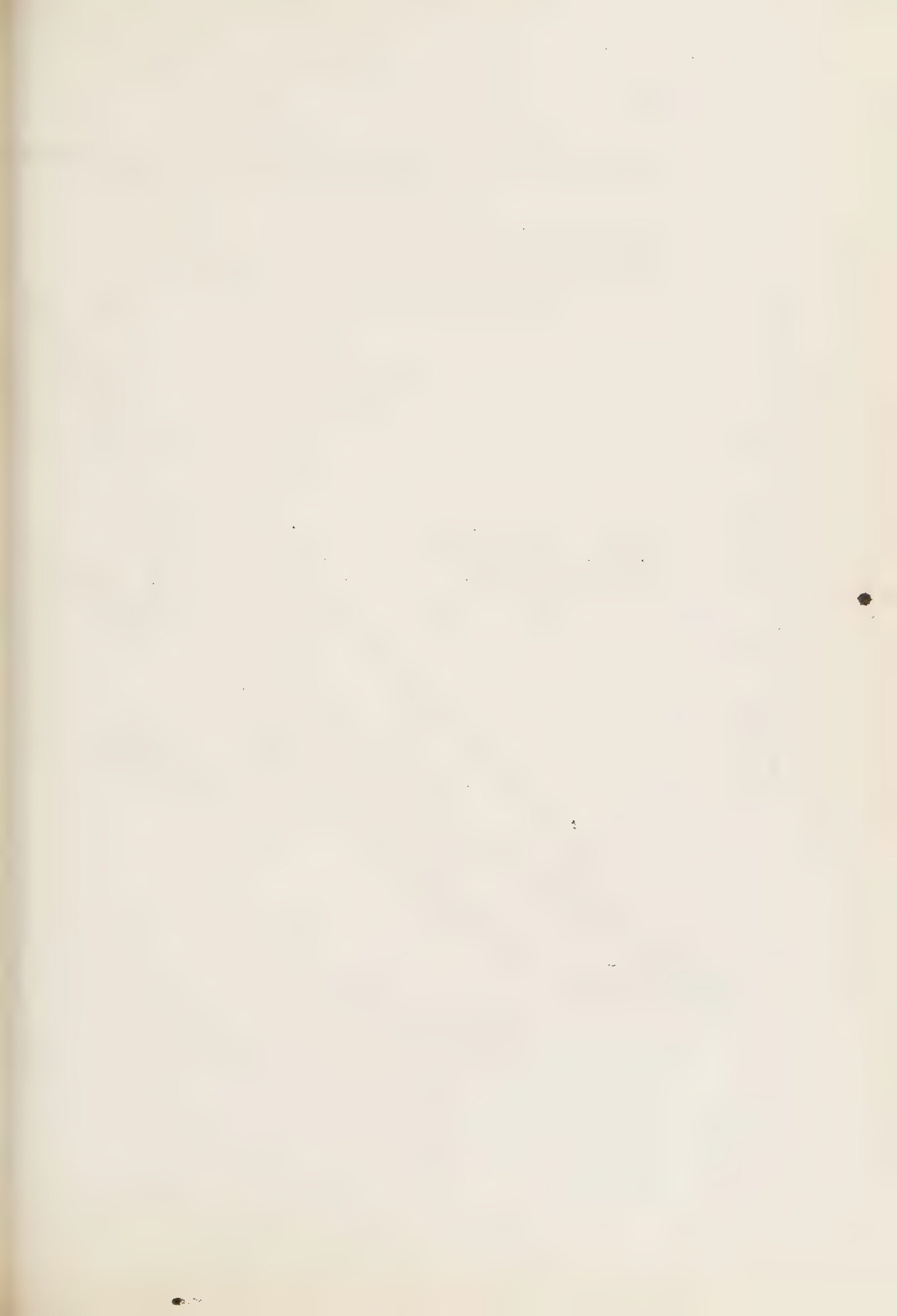


Diagramme pour la construction de la section rect

II - Fig. 3

Mole % d'acide acétique dans la vapeur

Courbe d'équilibre de la
section rectification

$$x_w = 0,303$$

Mole % d'acide acétique dans le liquide

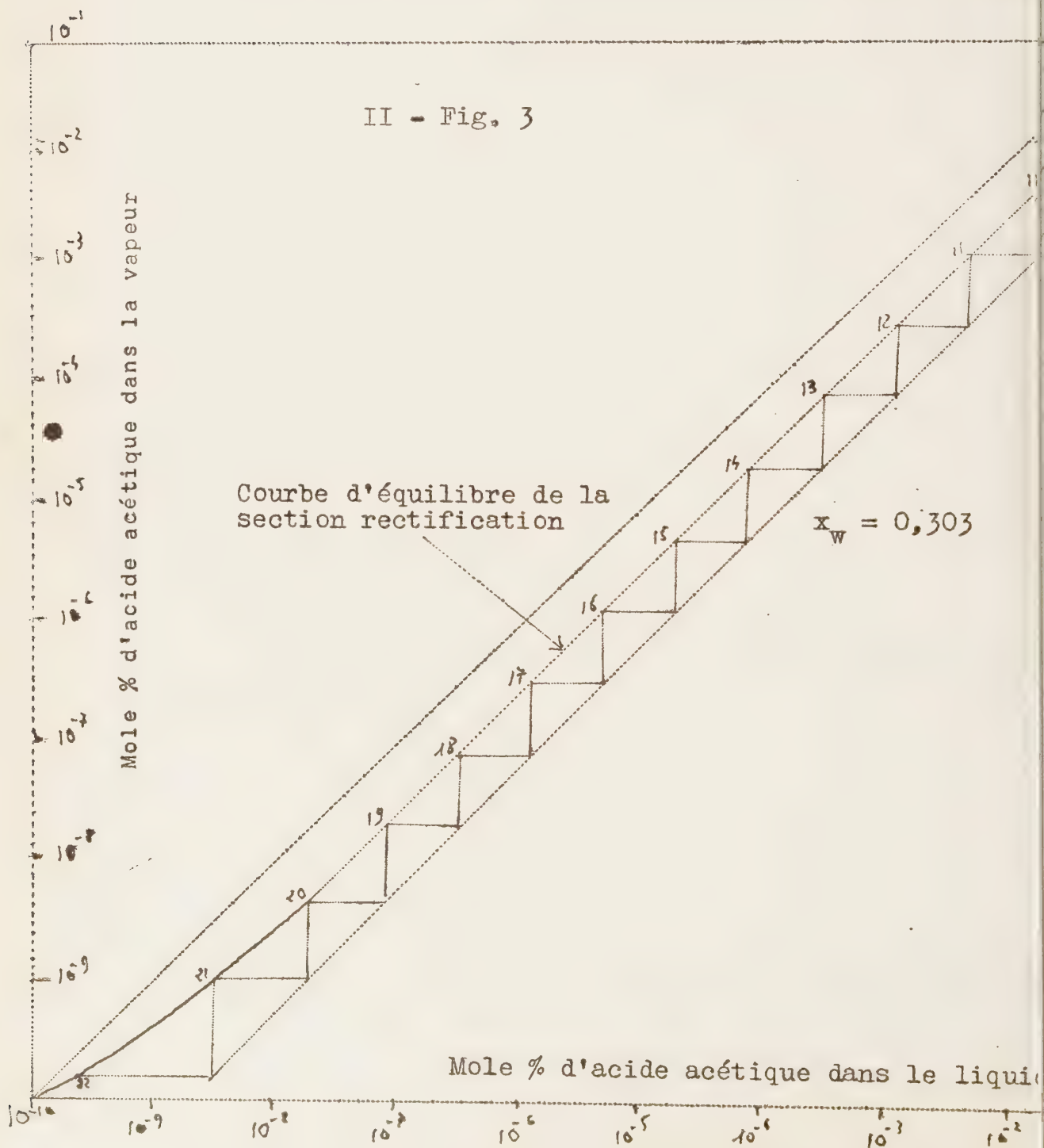
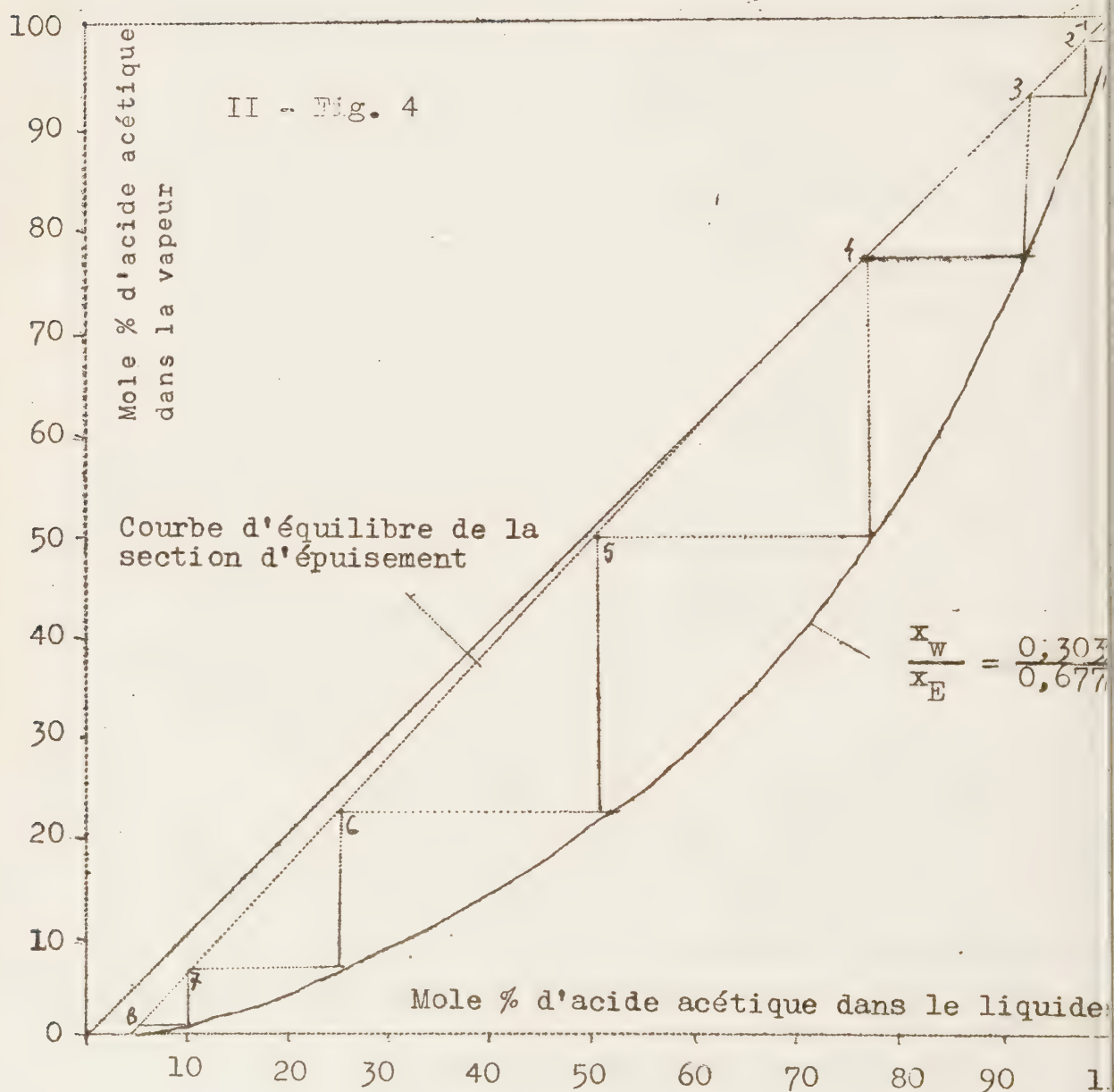


Diagramme y-x employé dans la méthode de BAKOWSKY



CONCLUSION

Pour le système eau-acide acétique-acétate thyle, la plus sûre méthode est celle de l'étude plate par plateau. La méthode est, cependant, périmée et les résultats peuvent être déterminés à la fois sûrement et rapidement par la méthode de CHAMBERS pour la partie épuisement et par la construction logarithmique pour la partie rectification. On doit nécessairement limiter la méthode de CHAMBERS à la section épuisement à cause des faibles variations, de plateau à plateau, dans la concentration de l'acide acétique. On peut alternativement utiliser une méthode ou l'autre à partir du réchauffeur et utiliser une méthode de plateau à plateau juste au-dessous du plateau d'adaptation ; quand on a noté que les concentrations de l'acide et de l'acétate sont relativement constantes, les calculs peuvent être complétés par des courbes logarithmiques pour l'acide acétique.

Des exemples cités, on peut tirer que la méthode peut être utilisée avec un très faible taux de reflux pourvu que la composition de l'alimentation soit réglée soigneusement. Toute variation dans le rapport acétate de l'alimentation demande une grande augmentation de flux pour maintenir les compositions exigées des produits avec une augmentation correspondante du coût de l'opération.



Dans les exemples ci-dessus, un reflux mola constant a été supposé. Dans la section rectification la colonne, il en est à peu près ainsi, puisque la variation de la composition depuis le plateau alimentaire qu'au plateau du sommet de la colonne est très petite. Dans la partie épuisement, la variation du reflux rend la séparation plus dure qu'il est indiqué ci-dessus. résultats sont facilement corrigés par la méthode de GILLILAND (34) par l'emploi des chaleurs latentes mol. moyennes.

TABLEAU 1 - ETUDE DES PLATEAUX AU REFLUX TOTAL

Plateau	X_A	Z_{eq}	X_E	Y_A	Y_W	Y
	0,9912	0,0087	0,0001	0,082	0,01815	0,0
1	0,982	0,01815	0,000291	0,962	0,0373	0,0
2	0,962	0,0373	0,000843	0,923	0,0745	0,0
3	0,923	0,0745	0,002422	0,852	0,141	0,0
4	0,852	0,141	0,0069	0,737	0,244	0,0
5	0,737	0,244	0,0191	0,577	0,370	0,0
6	0,577	0,370	0,0538	0,382	0,465	0,1
7	0,382	0,465	0,153	0,16	0,456	0,3
8	0,16	0,456	0,384	0,0224	0,332	0,6
9	0,224	0,332	0,6455	0,00135	0,299	0,6
10	0,00135	0,299	0,6996	0,0000743	0,2995	0,7
11	0,0000743	0,2995	0,7004	$4,04 \cdot 10^{-6}$	0,300	0,7
12	$4,04 \cdot 10^{-6}$	0,300	0,700	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,301	0,6
13	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,301	0,699	$1,2 \cdot 10^{-8}$	0,302	0,6
14	$1,2 \cdot 10^{-8}$	0,302	0,698	$6,53 \cdot 10^{-10}$	0,303	0,6
15	$6,53 \cdot 10^{-10}$	0,303	0,697	$3,55 \cdot 10^{-11}$	0,303	0,6

TABLÉAU 2 - ETUDE DES PLATEAUX POUR LE REFLUX

Plateau	X_A	ΣW	ΣE	Y_A	Y_W	
	0,9912	0,0037	0,0001	0,982	0,01815	0,
1	0,983	0,0017	0,000284	0,9624	0,0368	0,
2	0,9634	0,0359	0,000797	0,926	0,0718	0,
3	0,930	0,0675	0,00221	0,865	0,129	0,
4	0,870	0,125	0,00609	0,7625	0,2202	0,
5	0,772	0,213	0,0166	0,615	0,338	0,
6	0,629	0,327	0,0445	0,437	0,439	0,
7	0,457	0,424	0,120	0,232	0,458	0,
8	0,258	0,443	0,301	0,06	0,374	0,
9	0,092	0,362	0,547	0,00828	0,303	0,
10	0,042	0,293	0,666	0,00295	0,292	0,
Alimentation						
11	0,0118	0,257	0,722	0,000728	0,295	0,
12	0,00291	0,269	0,732	0,000168	0,299	0,
13	0,000672	0,285	0,715	$3,75 \cdot 10^{-5}$	0,302	0,
14	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,296	0,704	$8,21 \cdot 10^{-6}$	0,303	0,
15	$3,29 \cdot 10^{-5}$	0,303	0,697	$1,77 \cdot 10^{-6}$	0,303	0,
16	$7,075 \cdot 10^{-6}$	0,303	0,697	$3,01 \cdot 10^{-7}$	0,303	0,
17	$1,525 \cdot 10^{-6}$	0,303	0,697	$8,19 \cdot 10^{-8}$	0,303	0,
18	$3,27 \cdot 10^{-7}$	0,303	0,697	$1,76 \cdot 10^{-8}$	0,303	0,
19	$7,04 \cdot 10^{-8}$	0,303	0,697	$3,78 \cdot 10^{-9}$	0,303	0,
20	$1,51 \cdot 10^{-8}$	0,303	0,697	$8,12 \cdot 10^{-10}$	0,303	0,
21	$2,95 \cdot 10^{-9}$	0,303	0,697	$1,59 \cdot 10^{-10}$	0,303	0,
22	$3,30 \cdot 10^{-10}$	0,303	0,697	10^{-10}	0,303	0,

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA VARIATION DU REFLUX SUR LE NOMBRE DE
PLATEAUX

Vapeur (moles)	taux de reflux	plateaux en dessous et excluant le plateau alimentaire	plateaux au dessus du plateau alimentaire	total des plateaux
---		-----	-----	15
12,5	0,333	10	12	22
116,7	0,223	10	15	25
112,3	0,177	11	17	28
106	0,12			

TABIEAU 4 - ETUDE DES PLATEAUX PAR METHODE GRAPHIQUE

Plateau	X _A	X _W	Y _L	Y _A	Y _W	Y
	0,997	0,0057	traces	0,983	0,018	t
1	0,982	0,013	traces	0,963	0,038	t
2	0,963	0,038	traces	0,928	0,072	t
3	0,929	0,071	0,091	0,864	0,129	0,00
4	0,886	0,126	0,006	0,761	0,220	0,01
5	0,799	0,214	0,018	0,613	0,338	0,04
6	0,625	0,328	0,047	0,422	0,440	0,13
7	0,440	0,426	0,134	0,207	0,462	0,33
8	0,232	0,446	0,322	0,052	0,377	0,57
9	0,083	0,362	0,555	0,008	0,302	0,69
10	0,042	0,293	0,665	0,003	0,303	0,69
11	0,0125	0,303	0,685	0,00074	0,303	0,69
12	0,003	0,303	0,694	0,000165	0,303	0,69
13	0,00067	0,303	0,696	0,000036	0,303	0,69
14	1,5 10 ⁺⁴	0,303	0,697	8,0 10 ⁻⁶	0,303	0,69
15	3,2 10 ⁻⁵	0,303	0,697	1,7 10 ⁻⁶	0,303	0,69
16	6,8 10 ⁻⁶	0,303	0,697	3,6 10 ⁻⁷	0,303	0,69
17	1,4 10 ⁻⁶	0,303	0,697	7,4 10 ⁻⁸	0,303	0,69
18	2,9 10 ⁻⁷	0,303	0,697	1,55 10 ⁻⁸	0,303	0,69
19	6 10 ⁻⁸	0,303	0,697	3,3 10 ⁻⁹	0,303	0,69
20	1,3 10 ⁻⁸	0,303	0,697	7 10 ⁻¹⁰	0,303	0,69
21	2,6 10 ⁻⁹	0,303	0,697	1,45 10 ⁻¹⁰	0,303	0,69
22	2,8 10 ⁻¹⁰	0,303	0,697	10 ⁻¹⁰	0,303	0,69

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BAKOWSKY et TRESZCZANOWICZ - Przemyśl Chemiczny
p. 216
- 2 - Dr. BUGGE. G.- Industrie der Holzdestillat
Produkte
- 3 - Dr. BUGGE. G. et COHN - Essigsäure, Essigsäure
Essigsäure Ester.
- 4 - CHAMBERS. J.M.-Chem. Eng. Progress- 1952, p.
- 5 - CHARLES, E.- Chim. e Ind. 1929 II - p. 1.059
- 6 - CHARLES, E.- Thèse à Lyon - 1937 - P.U.F.
- 7 - CRENNE. - Usine Lambiotte Premery Nièvre
- 8 - GARNER. F. et ELLIS, S.R.M. - Chem. Engng. Sci.
1953 p. 282
- 9 - GARWIN. L. et HADDAD. P.O. - Ind. Engng. Chem.
Juillet - p. 553
- 10 - GENDRE.- Revue de Chimie Industrielle - 1928
- 11 - GUILLEMONAT.- Le bois matière première de la
moderne
- 12 - GUINOT H.- Chim. e Ind. - 1929 - p. 243
- 13 - GUINOT H.- Chim. e Ind. - 1931 - 27 - p. 2
- 14 - GUINOT H.- Chim. e Ind. - 1931 - 27 - p.13
- 15 - JAULMES. P. - Thèse : Contribution à l'étude
distillation des solutions
1932
- 16 - KATZEN, RAPHAËL et OTHMER D.F. - Ind. Engng. C
1945 - p. 442
- 17 - LECAT.M.- L'Azéotropisme - Tables azéotrop
Lamartin - Bruxelles, 1949
- 18 - LECAT. M.- La tension de vapeur des mélange
liquides Lamartin - Bruxe
1942.

- 19 - LAWES et MATHISON - Ind. Engng. Chem. 1932 - p. 163 - p. 252
- 20 - MARILLER . Carbonisation des bois - Dunod p. 163 - p. 252
- 21 - MARILLER C. - C Chim. e Ind. 1927 - 17 - p.
- 22 - MARILLER - Même référence - 1929 - 22 -
- 23 - MARILLER - Distillation fractionnée - D
- 24 - MARILLER - Distillation et Rectification Dunod.
- 25 - MORITA. Y. - Chemical Abstracts - 1955 -
- 26 - NORMAN, D.F. - Analytical Chemistry - 1948,
- 27 - NORMAN. W.S.- Absorption; distillation and Cooling Towers - Longmans Ed Londres 1961 - p. 111
- 28 - OTTMER. D.F. - Trans Instn Chem Engrs - 1938 299
- 29 - OTTMER. D.F. - Ind. Engng. Chem. 1928 - p.
- 30 - OTTMER. D.F. - Ind. Eng. Chem. 1958 - p. 61
- 31 - OTTMER. D.F. - WHITE R E et TRUEGER - Ind. Chem. 1941 - p. 1.240.
- 32 - OTTMER. D.F. - Ind. Engng. Chem. 1958 - p.
- 33 - OXYCATALYSE (Société Française d') - Chim. e I 1957 p. 358
- 34 - ROBINSON, C.S. et GILLILAND. E.R. - Elements of Fractional Distillation - McGraw Book Co - New-York - 1950.
- 35 - SUIDA - Oesterich Chemical Zeitung - I -
- 36 - SUMAROKOV. - Chemical Abstracts - 1955 - 6.666

TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction	1
<u>I^{ère} PARTIE</u>	
CHAPITRE I - La carbonisation du bois ...	3
CHAPITRE II - Procédés utilisant la distillation azéotropique	9
<u>II^{ème} PARTIE</u>	
CHAPITRE I - Procédé GUINOT	19
(emploi de l'acétate d'éthyle)	
CHAPITRE II - Distillation azéotropique .. du mélange eau-acide acé- tique - acétate d'éthyle ...	38
<u>CONCLUSION</u>	53

